

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-50456

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和63年(1988)3月3日

C 23 C 8/36
8/026554-4K
6554-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑬ 発明の名称 アルミニウム材の表面処理方法

⑭ 特 願 昭61-193725

⑮ 出 願 昭61(1986)8月19日

⑯ 発 明 者 山 口 静 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
 ⑯ 発 明 者 土 井 昌 之 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
 ⑯ 発 明 者 清 水 政 男 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内
 ⑯ 発 明 者 寺 門 一 佳 茨城県勝田市大字高場2520番地 株式会社日立製作所佐和工場内
 ⑰ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地
 ⑱ 代 理 人 弁理士 本多 小平 外1名

明 細 書

る特許請求の範囲第1項のアルミニウム材の表面処理方法。

1. 発明の名称

アルミニウム材の表面処理方法

2. 特許請求の範囲

1. アルミニウム又はアルミニウム合金製の被処理材を減圧容器内に設置し、該容器内にアルミニウムと反応して揮発性物質を生成するハロゲン又はハロゲン化合物ガスを反応ガスとして導入してグロー放電により活性化させて被処理材の表面を活性な清浄表面とした後に、窒素を含む処理ガスを該容器内に導入してグロー放電により活性化させ、上記被処理材の活性な清浄表面から内部に拡散させてAlNからなる硬い表面処理層を形成させることを特徴とするアルミニウム材の表面処理方法。

2. 前記反応ガスは、 Cl_2 、 CCl_4 、 $SiCl_4$ もしくは BCl_3 単独、又はこれに水素ガスおよび希ガスの一種もしくは複数種を添加したものからな

3. 前記処理ガスは、窒素ガスもしくはアンモニアガスの単独もしくは複合ガスに水素ガスおよび希ガスの一種もしくは複数種を添加したものからなる特許請求の範囲第1項記載のアルミニウム材の表面処理方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はアルミニウム或いはアルミニウム合金のグロー放電による表面処理法及び装置に係り、特に被処理部材表面に硬質な表面処理層を形成するに好適な処理方法及び装置に関する。

〔従来の技術〕

アルミニウム或いはアルミニウム合金は比重が小さく、電気伝導度、熱伝導度、反射率等が大きく良好な耐食性があることから、これらの性質が要求される色々の用途、例えば陸海空輸送機器、電気機器、家庭用品、光学機器等の構成部材として用いられているが、これらの用途

において摺動等の摩擦を受ける部分では基地の硬さが低いことから耐摩耗性に劣る。それを改善するために種々の表面処理が開発或いは実用化されている。しかし、アルミニウム材はチタン等と同様に酸素との親和力が非常に大きく、しかも強固な酸化被膜を形成する。すなわち空气中に放置されたアルミニウム材は空气中の酸素と反応し、緻密な 100 \AA 程度の薄い Al_2O_3 層を形成する。この Al_2O_3 層の存在により、アルミニウム材の表面処理は鉄系材料に比べて著しく困難であり、その表面処理方法は限られたものであった。

一般的にはアルミニウム材の表面処理には、しゅう酸、硫酸、クロム酸或いはこれらの混酸から成る電解液中で陽極酸化処理により陽極酸化皮膜を形成させることが古くから行われている(JIS H 8601)。また近年では、摩擦係数および耐摩耗性の改善を図る方法として、酸化皮膜に対して溶解能力のある電解質によって生成された陽極酸化皮膜の多孔質層内に弗素樹

脂を融着させた処理も用いられるようになってくる。(「金属材料」, 井筒, 16(1976)50)。これらの方法はいずれも Al_2O_3 被膜を形成させることが基になっているものであり、これらの被膜の硬さは処理条件、種類等によっても変化するが $\text{HV } 800$ 以下であり、必ずしも十分な耐摩耗性を有するものではない。更にこれらの処理法は湿式プロセスであり、前処理工程、本処理及び後処理工程に多大の時間を要し、且つ廃液処理などに細心の注意を払う必要があり、総じて原価高になっていた。

一方、アルミニウム材は窒素との親和力も酸素の場合と同様に強く、窒素と容易に反応して AlN を形成する。 AlN は高い硬さを有して耐摩耗性に優れ、物理的性質では融点が 2000°C 以上と高く、熱伝導度が大きく、かつ電気絶縁性に優れている。したがってアルミニウム材の表面に AlN を形成する技術の開発が種々行われている。例えば特開昭56-25966号に記載されているように、アルミニウム材を不活性ガス

と窒素或いはアンモニアガスの雰囲気中でアーク熱源で溶融状態に保持することで AlN 層を生成する方法(溶融窒化法)、PVD(Physical Vapor Deposition)法の反応性スパッタリング或いはARE法(活性化反応蒸着法, Activated Reactive Evaporation)等の方法により AlN 層の形成が行われている。溶融窒化法は簡便に処理部材の必要部のみを迅速に処理できるが、溶融による熱変形或いは表面粗さの変化を生じる可能性がある。またPVD法は被処理部材の表面に被膜をコーティングするものであるため、被処理部材と AlN 被膜の密着性は低く、且つその値は前処理或いは処理温度等により大きく影響される。また蒸着あるいはスパッタ粒子の直進性のために、つき回りも殆んどなく、複雑な形状への均一な処理は困難であるという問題がある。

一方、鉄鋼材料等の窒化処理法の一つにイオン窒化法がある。イオン窒化処理法は少なくとも 10^{-1} Torr 以下に減圧されている減圧容器

(以下炉体と記すことがある)に処理に必要なガスを導入し、被処理品が陰極となるように電極を設け(炉体を陰極とすることもある)これに外部の直流電源から電圧を印加してグロー放電を発生させて表面硬化処理を行なうものである。第2図はイオン窒化処理装置の概要を示したものである。一般には被処理品2が陰極となり、炉体1が陽極となっている。炉体1は処理中の加熱により各種の機器や部品(気密用パッキング等)が過熱されるのを防ぐために水冷構造になっている。イオン窒化処理では真空装置16で炉体内を少なくとも 10^{-1} Torr 以下に減圧しながら、水素ガスと窒素ガス或いはアンモニアガスなどの処理ガス11を導入して $1\sim 10\text{ Torr}$ の範囲の所定の圧力に保持し、直流電源3から $300\sim 1500\text{ V}$ の電圧を印加してグロー放電を発生させて窒化処理を行なっている。なお第2図において、21は陽極端子、5は陰極端子、20はガス導入口、19は真空装置16が接続されたガス排気口、18は真空計端

子、17は光高温計、9は制御盤である。

この技術は大量処理が可能であり、被処理部材を任意の処理温度にグロー放電エネルギーによって制御して窒化することが可能で、被処理材を溶融する必要はない。更に被処理部材の表面はグロー放電によるイオン衝撃及び処理ガスの水素ガスで活性化されることにより、前処理の簡便さ、更に処理の迅速性の特長がある。そのためこの処理法によれば表面の不動態皮膜(酸化膜)の存在によりその除去工程の特別な処理を必要としたステンレス鋼系も前述の効果により一般の鉄鋼材料と同一に表面窒化処理を行うことが可能である。そこで、アルミニウム材の表面に形成されている Al_2O_3 被膜も上述のイオン窒化法の効果により活性化して Al_2O_3 皮膜を除去し、 Al を窒化処理して AlN を形成することが検討された。しかし、アルミニウムの表面被膜である Al_2O_3 は酸化物生成の標準自由エネルギーがステンレス鋼系の鉄の酸化物及びクロムの酸化物生成の標準自由エネルギーよりも小さく、

化するには0.5~2hのスパッタクリーニングを施しており、これも処理工程を長くしている。また、スパッタクリーニングは昇温工程を経て500℃に加熱された状態であるため、活性化用ガスの純度あるいは密閉容器内の僅かな残留酸素によって、 Al_2O_3 の酸化物生成の標準自由エネルギーが非常に小さいことから、 Al_2O_3 膜が形成されてしまう可能性があり、もし Al_2O_3 被膜が形成されると前述のように窒化処理を行っても AlN が形成されない可能性を生じる。

[発明が解決しようとする問題点]

上記のように、従来技術によるアルミニウム材の表面処理には、基材に酸化被膜を積極的に形成したもの、その被膜中に樹脂の浸透処理を施したもの、或いは表面を溶融して窒化物(AlN)を形成したもの等があるが、硬さが低かった。また硬さの高い窒化物をPVD法により形成したものにおいても密着性の点で改善すべき点があった。一方、イオン窒化法により窒素を拡散させて窒化層を形成する方法では Al_2O_3 被膜の除

一般のイオン窒化装置では残留ガス中の酸素により再び反応するので、活性な表面は得られず、したがって窒化処理は困難であった。

そこで、イオン窒化法においてアルミニウム材の表面に形成されている Al_2O_3 被膜を除去して窒化処理を行う方法として特開昭60-211061がある。この処理法では、密閉容器内に残存する酸素ガスを除去する工程と、活性化ガスを放電させて被処理材の表面を活性化する活性化工程を行なって窒化処理を行なっている。この処理法によれば、ガス導入と減圧を繰返して酸素ガスを除去でき、その後希ガスのイオン衝撃により Al_2O_3 被膜を除去でき、その後、窒化処理により表面に硬質な AlN の形成がなされている。しかし、この処理法では、酸素ガスを除去するために複数(2~3)回のガス(水素)導入と減圧(10^{-3} Torr)を繰返して行うので、処理工程が長くなる。更に活性化工程で Al_2O_3 被膜の除去を希ガスのイオン衝撃によるスパッタクリーニングのみで行っているために、活性

去の前工程が効率的でない等改善すべき点があった。

本発明の目的はアルミニウム或いはアルミニウム合金の表面に高い硬さの AlN 被膜を均一に、効率的に形成する表面処理方法を提供するにある。

[問題点を解決するための手段]

本発明のアルミニウム材の表面処理方法は、アルミニウム又はアルミニウム合金製の被処理材を減圧容器内に設置し、該容器内にアルミニウムと反応して揮発性物質を生成するハロゲン又はハロゲン化合物ガスを反応ガスとして導入してグロー放電により活性化させて被処理材の表面を活性な清浄表面とした後に、窒素を含む処理ガスを該容器内に導入してグロー放電により活性化させ、上記被処理材の活性な清浄表面から内部に拡散させて AlN からなる硬い表面処理層を形成させることを特徴とする。

前記反応ガスとしては、 Cl_2 、 CCl_4 、 $SiCl_4$ もしくは BCl_3 単独、又はこれに水素ガスおよび希ガ

スの一種もしくは複数種を添加したものをを用いることができる。

また、前記処理ガスとしては、窒素ガスもしくはアンモニアガスの単独もしくは複合ガスに水素ガスおよび希ガスの一種もしくは複数種を添加したものをを用いることができる。

〔作用〕

イオン窒化法により金属表面から内部へガス物質を拡散させ、金属とガス物質の化合物層を金属表面に形成するには、ガス濃度、反応温度及び時間が主な因子となる。しかし、それ以前に金属表面が活性状態であってガス物質が容易に浸透拡散できる事が必須である。しかし、アルミニウム材は前述のように室温に放置した状態で Al_2O_3 被膜が形成され、この酸化被膜の Al_2O_3 は薄い被膜($< 100 \text{ \AA}$)であるにもかかわらず安定でかつ緻密であることから障壁となってガス物質の拡散を防げるので、例えば窒素ガスを導入しても窒化層は形成されない。そこでアルミニウム材表面に窒化層を形成するに

法のアルミニウム材の酸化被膜を除去する前工程として改善すべき点がある。そこで本発明では(1)の化学反応をドライプロセスで行うとともに(4)の物理反応をも併用することにより両者の長を生かすようにした。すなわち、アルミニウム材の表面に化学反応を生じる反応ガスを導入し、その反応ガスを物理反応(グロー放電)によって活性化して後記の化学反応を進行させるとともに、スパッタリング現象によっても表面をクリーニングする。これによりアルミニウム材の表面は活性化される。

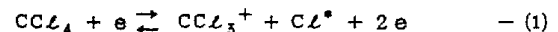
本発明においては、反応ガスはプラズマ中で解離して活性イオンとなり、アルミニウム材と化学反応を生じて反応生成物を生成し、この反応生成物がガスとして排気ポンプで排出される。したがって反応ガスとして重要なことはグロー放電により活性種を発生すること、反応生成物が炉内の条件(温度、圧力等)下で揮発性に富むこと、すなわち蒸気圧の高い物質を生成することである。反応生成物が炉内の条件下よりも

は Al_2O_3 被膜を除去し、活性状態の表面を得ることが重要となる。

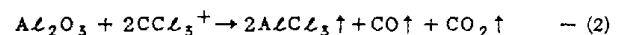
アルミニウム材の酸化被膜の除去方法としては、(1)アルカリ溶液等の化学洗浄による被膜の破壊、(2)ワイヤブラッシング等の機械的方法による被膜の破壊、(3)素地金属との共晶反応等の冶金反応による被膜の破壊、(4)イオン衝撃等の電気方法による被膜の破壊等がある。これらの方法についてイオン窒化法のための被処理部材の前処理としての適用性を考えて見ると、(1)および(2)の処理は減圧容器である炉体内で行うことは不可能であり、炉体外で行えば先に述べた酸化被膜が形成されて目的を達しない。(3)は金属との接合に用いられているものであり、表面処理には適さない。一方、(4)はグロー放電によるスパッタクリーニングに関しては従来用いられており、また、より高真空中で行うイオンビームスパッタ法もあるが、ビームの入射しない穴内面等複雑形状への適用は困難である。

以上のように、これらの方法ではイオン窒化

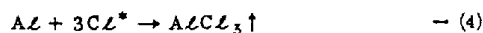
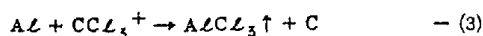
高温において高い蒸気圧を持つ場合には、反応生成物を形成した段階で気化されず表面層に堆積したまま一種の保護膜となり、その後の化学反応を阻止してしまいうので、目的を達しない。このようなことから、本発明では反応ガスとしてはハロゲン化合物ガスを用いる。このハロゲン化合物ガスをアルミニウム材と化学反応させ、塩化アルミニウム($AlCl_3$)を生成させる。この塩化アルミニウムの1気圧での昇華温度は178℃であるから、炉内の条件下でも充分に揮発させることができる。用いるハロゲン化合物ガスの種類としては、 Cl_2 、 CCl_4 、 BCl_3 又は $SiCl_4$ を用いることによって目的を達し得る。例えば CCl_4 を用いてアルミニウム材を処理する場合は、プラズマ中で CCl_4 は次の様な解離をする。



そして、まず、アルミニウム材表面に形成されている酸化被膜の Al_2O_3 と CCl_3^+ との化学反応が生じる。



Al_2O_3 が除去されてしまうと、 Cl のラジカルも Al との反応に関与するようになり、次の化学反応にて $AlCl_3$ の反応生成物を形成してアルミニウム材の純金属表面が得られる。



($+$ はイオン, $*$ はラジカル, \uparrow ガスとして揮発することを表わす。)

以上のような化学反応及び物理反応により、アルミニウム材には活性な表面が形成される。なお、このような反応は前述の他のハロゲン化合物ガスによっても同様に行われる。

その後、前記炉内に窒素を含む処理ガスを導入しグロー放電により活性化させて、上記被処理材の活性な清浄表面から内部に拡散させて AlN よりなる硬い表面処理層を形成させる。

[実施例]

以下、本発明を実施例によって説明する。

アルミニウム又はアルミニウム合金よりなる被処理部材は減圧容器内に設けられた基台また

式(1)~(4)に示した反応の開始時間までに非常に時間を要するか又は全く反応しない。これに対し、到達真空度が 10^{-5} Torr 以下になると反応は速みやかに進行する。この様に残留ガスの種類によって影響を受けるものであり、 H_2O の場合は減圧容器及び治具類をベーキングすることで効率的に排気することができる。したがって内部あるいは減圧容器壁に発熱体を設けて加熱しながら排気するのがよい。

次にハロゲン化合物ガスを導入してグロー放電を発生させ、化学反応及び物理反応による表面酸化被膜を除去し、活性なアルミニウム材表面を得る工程について述べる。この工程においては反応ガスの活性種を発生させるためにグロー放電を発生させる。このグロー放電は直流の高電圧を印加することによる直流グロー放電でも良いが、好ましくは高周波を印加することによる高周波グロー放電を用いる。このグロー放電によるハロゲン化合物ガスのラジカル反応性と高エネルギーのイオンをスパッタリングに利

用する。したがって被処理部材は、直流グロー放電を用いる場合は陰極に接続される。高周波グロー放電の場合は、アース電位あるいは浮動電位にしたのでは主にラジカルのみ反応になってしまうから、したがって高周波電位に接続される。この高周波グロー放電を発生する電極構造は第3図に示すようなもので、被処理部材の形状により(a)平行平板型或いは(b)ヘキソード型を用いる。この工程において用いる反応ガスは、前記のハロゲン化合物ガス Cl_2 , CCl_4 , BCl_3 又は $SiCl_4$ の一種或いは複数種を混合して用いてよい。また他の添加ガスとしてイオン衝撃を利用するのに He , Ne , Ar , Kr , Xe 及び Rn の希ガスを添加してもよい。また還元性も図れる H_2 を添加しても効果がある。これらの反応ガスを用いることにより、被処理部材の表面は効率的に酸化被膜を除去できて活性化ができる。

次に前述の減圧容器を密閉した後、真空排気を行う。この真空排気は低真空域ではロータリーポンプ、高真空域では油拡散ポンプ、ターボ分子ポンプ等を用いて行うことのできる。真空排気を行った後の到達真空度は 10^{-5} Torr 以下にするのが望ましい。この到達真空度は次に行うハロゲン化合物による表面反応に影響する。 10^{-5} Torr 以上では、減圧容器内に存在する H_2O が反応を阻止するので、 H_2O の分圧を下げるために 10^{-5} Torr 以下にする必要がある。例えば到達真空度が 10^{-2} Torr 台ではハロゲン化合物ガスを導入しグロー放電を開始しても前記

用する。したがって被処理部材は、直流グロー放電を用いる場合は陰極に接続される。高周波グロー放電の場合は、アース電位あるいは浮動電位にしたのでは主にラジカルのみ反応になってしまうから、したがって高周波電位に接続される。この高周波グロー放電を発生する電極構造は第3図に示すようなもので、被処理部材の形状により(a)平行平板型或いは(b)ヘキソード型を用いる。この工程において用いる反応ガスは、前記のハロゲン化合物ガス Cl_2 , CCl_4 , BCl_3 又は $SiCl_4$ の一種或いは複数種を混合して用いてよい。また他の添加ガスとしてイオン衝撃を利用するのに He , Ne , Ar , Kr , Xe 及び Rn の希ガスを添加してもよい。また還元性も図れる H_2 を添加しても効果がある。これらの反応ガスを用いることにより、被処理部材の表面は効率的に酸化被膜を除去できて活性化ができる。

反応ガスを導入した減圧容器内の圧力は 10^{-5} ~ 10 Torr の範囲とする。この圧力範囲とするのは、被処理部材の表面における反応が圧力に

よって影響されるからである。圧力を高くすると、運動エネルギーを持った活性な粒子が放電空間中での粒子間の衝突でその運動エネルギーを失い、酸化被膜を除去するエネルギーが低下するので、酸化被膜の除去に要する時間が長くなる。更にアーク放電の発生頻度も多くなり、放電が不安定になる。よって上限は10 Torrとした。また圧力を小さくすると、グロー放電の発生、持続が困難になるとともに、イオン衝撃によるスパッタリング現象の頻度も少なくなり、酸化被膜の除去が効率的でない。よって下限は 10^{-5} Torrとした。

この活性化工程において被処理部材の温度は、グロー放電を開始する前は室温であるか、或いは先の減圧工程においてベーキングのために発熱体により加熱されて昇温されている状態である。次にグロー放電の発生によりイオン衝撃の効果で加熱される。この際の温度の上限は後の表面処理温度と同等とする。この際イオン衝撃のみで温度が不足する場合は前述の発熱体の加

熱を併用して加熱保持を行ってもよい。温度の上限を表処理温度と同等としたのは、続いて行う表面処理がガスの種類の切換のみで行えるので効率的であるためである。反応温度の下限は反応生成物の $AlCl_3$ の昇華温度178℃とする。好ましくはこれ以上の温度であったほうが、高い揮発性を得られるのでよい。

次に、処理ガスを導入してグロー放電を発生させて活性な表面に拡散により目的の表面処理被膜を形成する表面処理工程、すなわち、処理ガスを拡散させてアルミニウムとの化合物たる窒化物 AlN よりなる表面処理被膜を形成する工程について述べる。拡散するガスは窒素であることから、窒素源となる処理ガスとしては窒素ガス(N_2)或いはアンモニアガス(NH_3)を用い、グロー放電によって解離、イオン化させてアルミニウムと化合物を形成させる。また窒素分圧の制御を行うために上記処理ガスに水素(H_2)と He, Ne, Ar, Kr, Xe 又は Rn の希ガスの一種あるいは複数種を添加して混合したガスを用いてもよい。

処理ガスを活性にするグロー放電は、前の活性化工程で用いた直流或いは高周波グロー放電を用いる。好ましくは直流グロー放電を用いるのが効率的であり、すなわち、現在一般に行われているイオン窒化法と同様にイオン衝撃エネルギーのみで処理温度の加熱保持の制御が容易にでき、他に加熱源を必要としないで処理ができる利点がある。高周波グロー放電では処理ガスを活性化する出力は低くてもよいという特長があるが、被処理部材の温度が低い場合もあり、目的によっては処理温度に加熱するために大きな出力を印加するか、他に加熱源を併用することもある場合がある。処理ガスを導入した減圧容器の処理圧力は0.1～10 Torrの範囲とするのがよい。0.1 Torrより低い圧力ではアルミニウム材表面に供給される活性な窒素量が少ないので AlN の形成速度が遅くなる。また10 Torrより高い場合は、被膜形成速度に大きな影響は生ぜず、更に高くなるとグロー放電の均一な発生維持が困難になり放電が不安定になる。

被膜形成の処理温度は最大570℃とした。この温度は被処理部材の材質によっても変わり、合金元素が添加されて部材の融点が低いものでは570℃よりも低い温度で処理するのが望ましい。高い温度で処理すると、イオン衝撃のエネルギーにより極く最表面が溶融する可能性がある。また処理温度が高くなるにしたがって、被処理部材の熱変形を生じる問題がある。従って場合に依じて処理温度を設定するのがよい。すなわち厚い被膜を効率的に得る場合には高温域の温度で処理し、変形を防止して被膜を形成する場合または被膜厚さが薄くてもよい場合は低温域で処理することが好ましい。

次に、以上述べた本発明のアルミニウム材表面処理方法を実施する処理装置について説明する。第1図はその処理装置の一実施例概要を示す。減圧容器を成す炉体1は処理中の加熱により各種の機器や部品(気密用パッキング等)が過熱されるのを防ぐために水冷構造になっている。この炉体1は油拡散ポンプ或いはターボ分

子ポンプ等の高真空排気装置14及びロータリーポンプ等の低真空排気装置16により、 10^{-5} Torr以下に減圧される。なおこの排気系にはハロゲン化合物ガスの未反応或いは反応生成物を除去するトラップ15を設けることが低真空排気装置16を保護する上で良い。この真空排気に当って炉体壁或いは炉体内の各種構造物に吸着している H_2O を効率的に放出するため発熱体12を設け、発熱体電源13により加熱できる。またこの発熱体12及び発熱体電源13は被処理部材2の予熱或いは表面処理温度の加熱保持にも用いることができる。被処理部材2は絶縁体により炉体1より絶縁された電極導入端子5に接続されている。この電極導入端子5は切換可能のスイッチに接続されており、高周波電源6からの高周波出力端子(高周波電位)7、或いは直流高電圧電源3からの直流高電圧出力端子(陰極)8に接続される。高周波電位或いは陰極に接続された被処理部材2は、接地された対向電極4で包囲されるようになっている。反

れは発熱体12に発熱体電源13から電力を投入し、被処理部材2、対向電極4及び炉体壁を加熱しながら行なった。この際、被処理部材2の温度は250℃まで加熱した。真空排気後、反応ガス10として CCl_4 及び水素ガスをそれぞれ100及び50 cc/minになるように流量制御器9によって調整して炉体1内に導入した。この際の圧力は 2×10^{-2} Torrとした。この状態で電極導入端子5の切換スイッチを高周波出力端子7と接続し、高周波電力を印加し、グロー放電を発生させた。この高周波の周波数は13.56 MHzとした。このグロー放電は20分間維持した。この際、被処理部材2は発熱体12に発熱体電源13で電力を供給して500℃に保持した。次に電極導入端子5の切換スイッチを直流高電圧出力端子8に切換えたとともに、処理ガス11として窒素ガスを流量制御器9で流量制御して供給した。この際、反応ガス10の供給は停止した。被処理部材2は直流高電圧電源から電力を供給されてグロー放電を発生し、表面

応ガスのハロゲン化合物ガス10及び表面処理用ガス11は質量流量計等による流量制御器9によって制御されて炉体1内に導入される。被処理部材2の温度は光高温計17によって測定される。炉体1内の圧力は真空測定子18によって検出して測定される。なお第1図において高周波グロー放電を発生する電極構造は第3図(b)のようなヘキサード型について示してあるが、被処理部材1の形状等によっては第3図(a)のような平行平板型として構成しても良い。

以下、本発明の具体的実施例について説明する。本実施例では、被処理部材として純アルミニウム(99.99%)の板(50 mm×50 mm×5 mm)を用い、第1図に示す処理装置を用い、高周波電極構造を第3図(a)のような平行平板型によって処理した。被処理部材2は電極導入端子5に接続された支持台上に平らに設置した。対向電極4との距離は100 mmであった。この様に配設された炉体1内を真空排気装置14及び16を用いて 5×10^{-6} Torrに排気した。こ

処理を開始した。この際の被処理部材2の処理温度の制御は直流高電圧の電力を制御して行った。炉体1内の圧力は4 Torrに制御した。この際、真空排気は低真空域排気装置16のみで行なった。この状態を5時間維持した後、処理ガス及び高電圧の印加を停止して真空に排気しながら炉体1内で冷却した。以上の処理を行なって得た被処理部材2の表面は処理前に比較して黒色を呈していた。この被処理部材2を切断し、パフ研磨を行って光学顕微鏡(倍率400倍)により組織を観察したところ、処理部材の表面には4 μm程度の黒色の被膜が形成されていた。また被処理部材の表面をX線回折で観察し、黒色の最表面被膜の同定を行った。第4図にCu-KαによるX線回折図を示す。この結果、被膜はAlNであることが確認された。次にこの表面をパフ研磨し、荷重25 gによってマイクロビッカース硬さを測定した。その結果、 $H_V 1500$ 程度の値が得られた。

以上により、純アルミニウム材の表面には硬

質で黒色を呈した Al_2O_3 が形成されていることが確認され、本発明の有効性が明らかになった。

また、本発明によれば、アルミニウム材表面に窒素を拡散させ、窒化層を形成することにより、無処理の又は従来の表面処理をしたアルミニウム材に比較して耐食性が向上する。下表は各処理法と塩水噴霧試験後の外観を比較したもので、本発明法を行ったアルミニウム部材は耐食性に優れていることを示している。

表面処理法	塩水噴霧試験後の外観
無処理	全面腐食
陽極酸化	腐食点在
本発明法	腐食発生せず

[発明の効果]

本発明によればアルミニウム材の酸化膜を充分に効果的に除去し、表面に硬質のアルミニウム窒化物被膜を効率的に形成できる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施に用いた処理装置の概

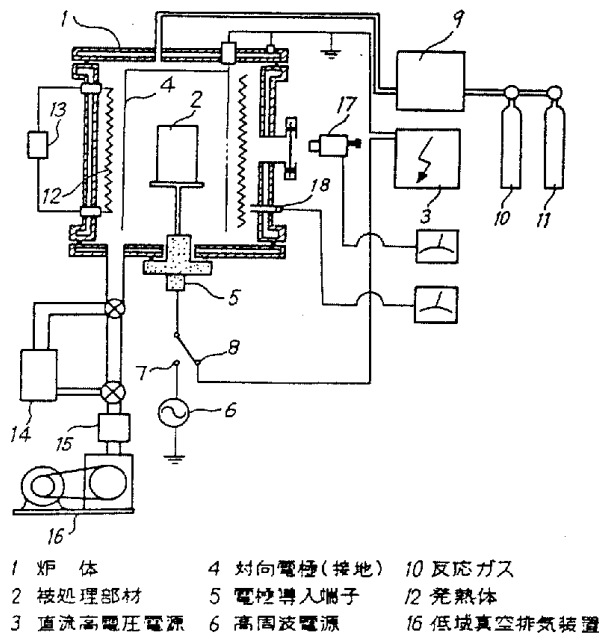
略図、第2図は従来のイオン窒化処理装置の概略図、第3図(a)、(b)は本発明の実施に用いられる高周波電極構成の概略図、第4図は本発明の実施例で得られた被処理部材の表面のX線回折図を示す。

- | | |
|--------------|----------------|
| 1 … 炉体、 | 2 … 被処理部材、 |
| 3 … 直流高電圧電源、 | 4 … 対向電極、 |
| 5 … 電極導入端子、 | 6 … 高周波電源、 |
| 7 … 高周波出力端子、 | 8 … 直流高電圧出力端子、 |
| 9 … ガス流量制御器、 | 10 … 反応ガス、 |
| 11 … 処理ガス、 | 12 … 発熱体、 |
| 13 … 発熱体電源、 | 14 … 高真空域排気装置、 |
| 15 … トラップ、 | 16 … 低真空域排気装置、 |
| 17 … 光高温計、 | 18 … 真空測定子、 |
| 19 … ガス排気口、 | 20 … ガス導入口、 |
| 21 … 陽極端子。 | |

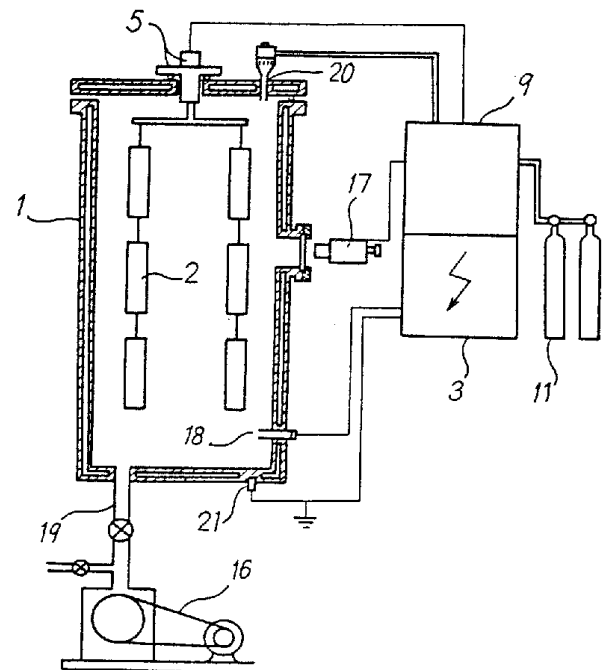
代理人 本 多 小 平

谷 浩 太 郎

第 1 図

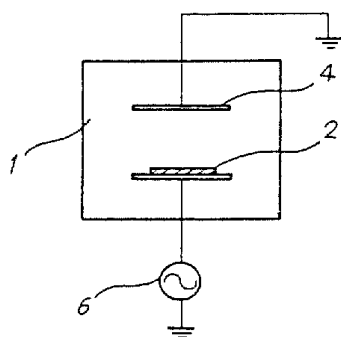


第 2 図

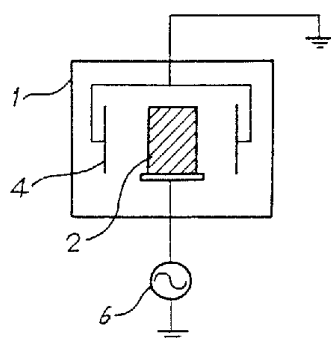


第 3 図

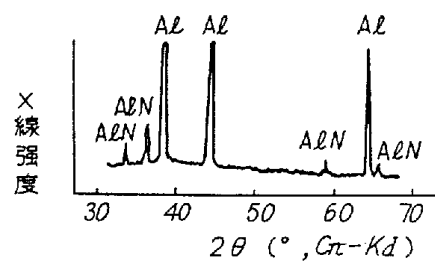
(a) 平行平板型



(b) ヘキソード型



第 4 図



PAT-NO: JP363050456A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63050456 A
TITLE: SURFACE TREATMENT
FOR ALUMINUM
MATERIAL
PUBN-DATE: March 3, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
YAMAGUCHI, SHIZUKA	
DOI, MASAYUKI	
SHIMIZU, MASAO	
TERAKADO, KAZUYOSHI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HITACHI LTD	N/A

APPL-NO: JP61193725
APPL-DATE: August 19, 1986

INT-CL (IPC): C23C008/36 ,
C23C008/02

US-CL-CURRENT: 427/535

ABSTRACT:

PURPOSE: To efficiently form a hard film composed of AlN by introducing halogen into a decompression vessel in which a material to be treated is disposed, by activating the surface of the material to be treated by means of glow discharge, and then by introducing a nitrogen gas, etc., so as to carry out surface treatment.

CONSTITUTION: The material 2 to be treated composed of Al (alloy) is disposed in a furnace body 1 of decompression vessel, and the inside of the furnace body 1 is evacuated, into which a gas of halogen or halogen compound such as CCl₄, etc., is introduced as a reactant gas 10. An electrode-introducing terminal 5 is connected to a high-frequency output terminal 7 to impress high-

frequency electric power, by which glow discharge is started so as to activate the surface of the material 2 to be treated. Subsequently, the electrode- introducing terminal 5 is switched to a DC high voltage output terminal 8, and a nitrogen-containing treatment gas is supplied. Then, electric power is supplied from a DC high voltage electric power source to the material 2 to be treated to start glow discharge, and surface treatment is started. In this way, the hard, black AlN film can be formed on the surface of the material (Al material) 2 to be treated in high efficiency.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio